

シリコン単結晶育成法にも適用されるものであることはもちろんである。

以下実施例をあげて説明する。

#### 実施例 1 ～ 3

浮遊帯融法により、容量比で0.1%、1%、3%の窒素を添加したアルゴンガスふんい気中で、直径104mm、方位<100>のシリコン単結晶を育成した。

この育成された単結晶から直径100mm、厚さ600μm±10μmのシリコンウエハ(片面鏡面、片面エツチング)を切り出し1075℃±1℃、10分間熱処理し、炉への出し入れ速度は20cm/分でこれを5回くり返した。

つぎに、これをスリップ欠陥検出液(CrO<sub>3</sub>:HF(50%):H<sub>2</sub>O=1:2:1)で5分間エツチングし、スリップの発生状況を調べた。

#### 比較例 1 ～ 3

浮遊帯融法による、窒素無添加、窒素0.01%

添加のアルゴンガスふんい気中とテョクラスキ法による窒素無添加のアルゴンガスふんい気中で前記実施例と同じように直径104mm、方位<100>のシリコン単結晶を育成し、これから直径100mm、厚さ600μm±10μmのシリコンウエハを切り出し、同一条件で熱処理し、スリップ欠陥検出液でエツチングし、スリップ発生状況を調べた。

前記各実施例、比較例のスリップ発生状況は表-1のとおりであつた。

表 - 1

ふんい気ガス中の窒素濃度とスリップ発生状況

	シリコン単結晶育成方法	ふんい気		スリップ発生状況
		アルゴン	窒素	
実施例 1	FZ法	99.9%	0.1%	第2図 a
2	"	99	1	" b
3	"	97	3	" c
比較例 1	"	100	0	" d
2	"	99.99	0.01	" e
3	CZ法	100	0	" f

上表から明らかなように本発明によれば耐スリップ性が改善されている。

#### 参考例

シリコンウエハの熱処理回数とスリップ発生状況との関係を、窒素ガス無添加のアルゴンガスふんい気を用いるFZ法とCZ法および本発明のFZ法(窒素ガス0.5%添加)について比較すると、第3図のような概略曲線図と表-2のようになる。

表 - 2

育成方法	ふんい気		熱処理回数				
	アルゴン	窒素	1回	2回	3回	4回	5回
	%	%					
FZ法	100	0	第4図 C-1	同左 C-2	同左 C-3	同左 C-4	同左 C-5
本発明 FZ法	99.5	0.5	第4図 B-1	同左 B-2	同左 B-3	同左 B-4	同左 B-5
CZ法	100	0	第4図 D-1	同左 D-2	同左 D-3	同左 D-4	同左 D-5

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はシリコンウエハの断面写真でaは本発明方法、bは従来法のものである。第2図a～fはシリコンウエハのスリップ発生状況を示す断面図、第3図はシリコンウエハの熱処理回数とスリップ発生状況を示す概略曲線図、第4図はシリコンウエハのスリップ発生状況を示す断面写真である。

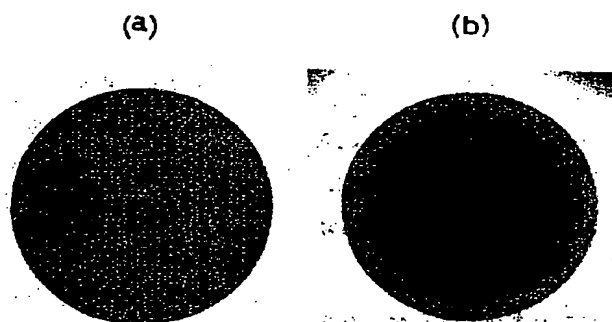
特許出願人

信越半導体株式会社

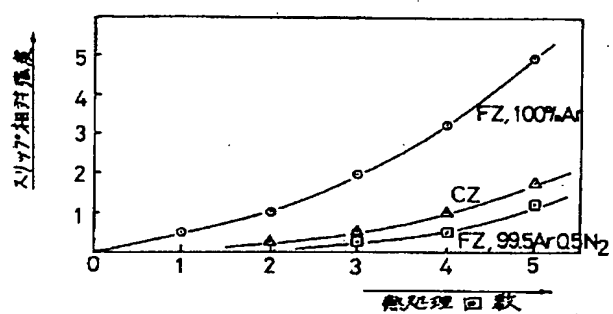
代理人

弁理士 山本 繁

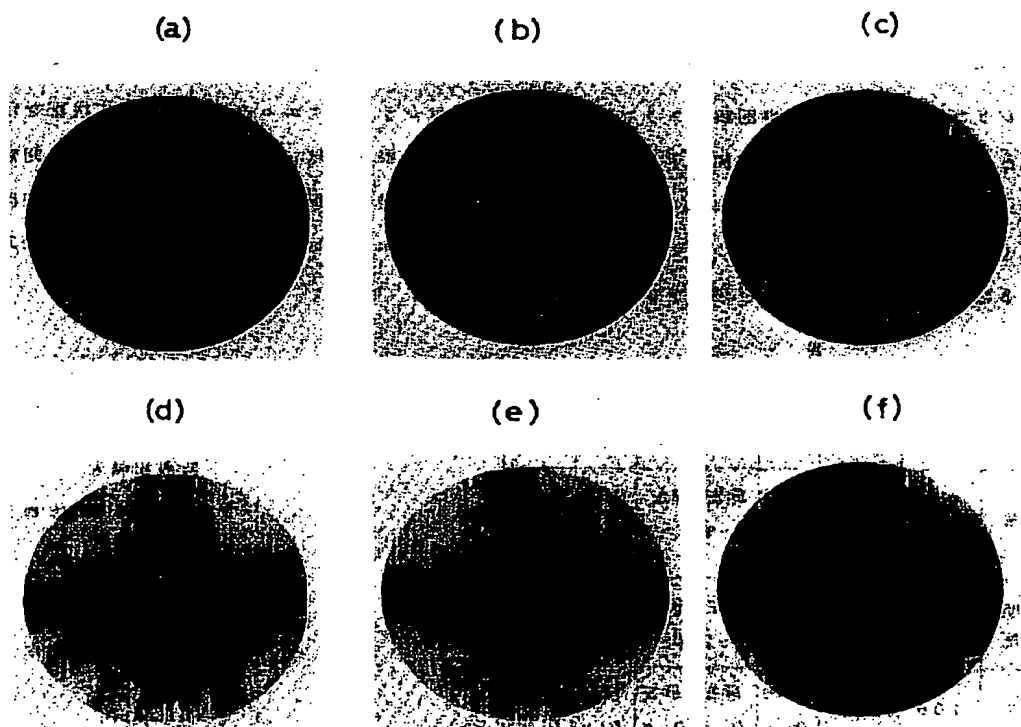
第 1 図



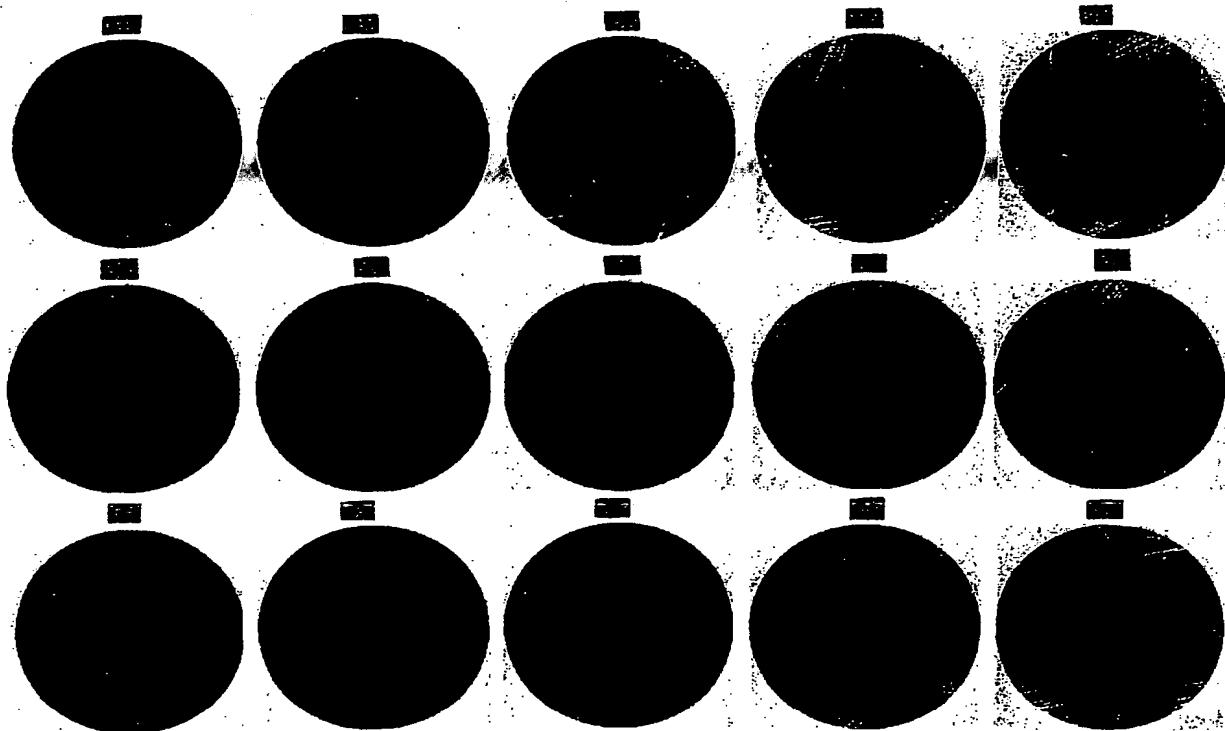
第 3 図



第 2 図



第 4 図





⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—17497

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 29/06  
27/00  
// H 01 L 21/18

識別記号

庁内整理番号  
6703—4G  
6703—4G  
6851—5F

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ シリコン単結晶の製造方法

⑮ 特 願 昭55—88878  
⑯ 出 願 昭55(1980)6月30日  
⑰ 発 明 者 渡辺規八郎  
安中市築瀬787の2

⑱ 発 明 者 池田泰弘  
安中市築瀬881  
⑲ 出 願 人 信越半導体株式会社  
東京都千代田区丸の内1—4—  
2  
⑳ 代 理 人 弁理士 山本亮一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

シリコン単結晶の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. アルゴンまたはアルゴンと水素の混合ガスに窒素ガスまたは窒素を含む化合物を添加したふんい気ガス中でシリコン単結晶を育成し、該結晶中に窒素原子を添加することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。
2. 窒素ガス濃度が容積比で0.05%から3%の範囲にあるふんい気ガス中でシリコン単結晶を育成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
3. 窒素を含む化合物としてたとえばアンモニア、ヒドラジン、三フッ化窒素をアルゴンまたはアルゴンと水素の混合ガスに添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はシリコン単結晶の製造方法に関するもので、特に単結晶を使用する半導体素子製造工程に含まれる熱処理工程においてシリコンウエハに生ずる熱応力に強いシリコン単結晶を得ることを目的とするものである。

シリコン結晶を使用した半導体素子製造には、酸化拡散工程として1000℃～1250℃程度の高温下での熱処理が必要であるが、その際シリコンウエハ内に熱応力が発生し、熱応力が弾性限界を超えた場合転位の発生と増殖が起り(スリップ欠陥)シリコンウエハは歪む。スリップ欠陥が多く発生し、かつ歪みの大きいシリコンウエハは半導体素子製造工程のホトリソグラフィ工程を困難にするばかりでなく、スリップ欠陥による素子特性の劣化を招く原因となる。

この現象はシリコンウエハの大直径化につれてますます顕著となつてきている。

この問題の解決の一方法として、酸化、拡散工

程でのシリコンウエハに対する熱応力の緩和策（低温酸化および拡散、拡散炉へのウエハ出し入れ温度および速度の緩和等）が実施されているが、これらの方法では生産性の低下を伴うという欠点がある。

一方、シリコン単結晶の製造法としては、チョクラスキー法（CZ法）および浮遊帯融法（FZ法）がよく知られているが、CZ法で育成されたシリコン単結晶は一般にFZ法により育成されたシリコン単結晶に比べ熱応力に強いことが知られている（文献 S.M. Hu et al. ジャーナル オブ アプライド フィジクス 46 (5) P1869, 1975）。

これはCZ法の単結晶製造工程において、酸素が石英ルツボの溶解により  $4 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> 程シリコン単結晶中に添加されているのに反し、FZ法で育成されたシリコン単結晶中にはその製造法から酸素濃度は  $1 \times 10^{16}$

単結晶の製造方法である。

本発明の方法においてアルゴンあるいはアルゴン、水素の混合ガスに対する窒素ガスの添加量は、容量比で0.05から3%、好ましくは0.1～1.5%の範囲である。この範囲を越えると単結晶の育成が困難となる。なお、窒素ガスの代りに、あるいはこれとともにアンモニア、ヒドラジン、三フッ化窒素のような窒素を含む化合物をガス状として添加することもできる。

このようにして窒素ガスまたは窒素化合物を混合したふんい気中でシリコン単結晶の育成を行うことにより、窒素原子が添加されたシリコン単結晶が得られる。結晶中に窒素原子が添加されていることは放射化分析によつて確認されている。

本発明による製造方法により育成されたシリコン単結晶から切り出されたウエハは、CZ法で育成されたシリコン単結晶から切り出されたウエハと同様な熱処理工程を持つ半導体素子工程中の熱

atoms/cm<sup>3</sup>以下であることのためと考えられている。このためFZ法におけるシリコン単結晶育成中に酸素を添加する試みが種々なされているが、単結晶育成を阻害する等の問題から熱応力に対する改善に必要な程充分な酸素をシリコン単結晶中に添加することは困難である。

本発明者らはかかる熱応力による結晶性の劣化に対する特にFZ法における改善について種々検討の結果、窒素をシリコン結晶中に少量添加することにより酸素添加と同等またはそれ以上の効果を得られることを知見し本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はシリコン単結晶の育成ふんい気として通常用いられているアルゴンガスまたはまれに用いられるアルゴンと水素の混合ガスに窒素ガスまたは窒素を含む化合物を添加したふんい気ガス中でシリコン単結晶を育成し、該結晶中に窒素原子を添加することを特徴とするシリコン

応力に充分強く何らそれ以上の熱応力に対する緩和策は必要とせず、かつ半導体素子の電気的諸特性にも何ら影響を与えないことが証明されている。

本発明によるシリコン単結晶は、窒素を添加しない従来のFZ法で育成されたシリコン単結晶に生ずる結晶欠陥、いわゆるエッチングデプレッション（文献 Inst. Phys. Conf. Ser. 46 23 1974 P. 538）の発生を防止することができる。

本発明により窒素を添加したシリコン単結晶は第1図aに示すようにエッチングデプレッションが認められないが、従来の方法により育成されたものは第1図bのようにエッチングデプレッションが顕著に認められる。

さらに、シリコン単結晶育成ふんい気中に窒素ガスを混合することにより高周波加熱における放電開始電圧をも高めることができ、より大直径の単結晶育成が可能となつた。本発明は単に浮遊帯融法（FZ法）にのみ限定されるものでなく他の